

3. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 188.

УДК 541.64:543.422.4:547.313.2

## ИК-СПЕКТРЫ И БЛОЧНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ДЕЙТЕРОЭТИЛЕНОМ

*Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Энтельис С. Г.,  
Григорян Э. А., Менчикова Г. Н.*

Из эксперимента известно [1], что такие параметры ИК-спектра, как частота, интенсивность и форма полосы зависят от микроструктуры, в частности, блочности сополимеров. В последнее время созданы некоторые предпосылки [2, 3], позволяющие рассмотреть эти зависимости теоретически и развить на их основе ряд методов ИК-спектрального анализа микроструктуры нерегулярных полимеров.

Настоящее исследование предпринято в продолжение работ [4—6], посвященных изучению блочности сополимеров на основе анализа формы ИК-спектральной полосы. Конкретно исследована микроструктура сополимеров этилена с тетрадейтероэтиленом. Такой выбор объекта исследования обусловлен, во-первых, тем, что полиметиленовые частотные ветви ранее были детально изучены [7] и для них был сделан предварительный расчет частот в системе нормальных координат повторяющегося звена. Апробация метода на такой системе в связи с этим представляется весьма желательной. Во-вторых, в данном случае функция распределения по длинам последовательностей  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  для сополимеров различного состава может быть с хорошей достоверностью определена независимо из кинетических данных. Кроме того, исследование блочности изотопсодержащих сополимеров представляет определенный практический интерес [8—11].

Известен эмпирический вариант метода определения функции распределения по длинам регулярных последовательностей [1], предполагающий, что, во-первых, заранее известны частоты регулярных последовательностей различной длины  $N$ , во-вторых, эти частоты являются характеристическими для данной длины блока независимо от природы и структуры соседних блоков (кластерное приближение), в-третьих, форма и интенсивность активных в ИК-спектре полос не зависят от  $N$  и состава сополимера.

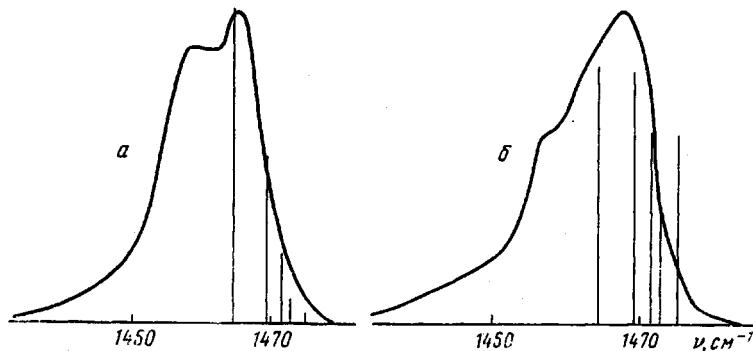
Конкретные расчеты спектров модельных соединений в системе нормальных координат повторяющегося звена и сопоставление их с экспериментом [2] показывают, что необязательно знать частоты всего ряда  $N$  от 1 до  $\infty$ . Во многих случаях эти частоты могут быть рассчитаны на основе данных для одного — двух значений  $N$  и спектра регулярного гомополимера с большой длиной цепи.

Что касается кластерного приближения, то детальный анализ в системе нормальных координат повторяющегося звена показывает, что это приближение справедливо в большинстве реальных случаев.

Третье предположение о независимости формы и интенсивности спектральной полосы от структуры полимера в общем случае не является справедливым. В частности, в случае полиметиленовых цепей коэффициенты поглощения ряда полос для четных и нечетных значений  $N$  не

совпадают. Однако анализ спектров модельных соединений показал, что интегральные интенсивности в спектрах регулярных последовательностей  $(-\text{CH}_2-)^n$  при  $n \leq 6$  слабо зависят от  $n$ .

В настоящей работе были проанализированы сополимеры  $\text{C}_2\text{H}_4$  с  $\text{C}_2\text{D}_4$ , полученные в присутствии комплексного катализатора на основе бисцикlopентадиенилтитандихлорида ( $\text{RTiCl}_2$ ) в сочетании с диметилалюминийхлоридом при  $20^\circ$  и давлении 450 тор. Во всех опытах поддерживали одинаковые концентрации компонентов катализатора:  $[\text{RTiCl}_2] = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}] = 6,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Препараты и методика эксперимента были такими же, как в работе [12].



Теоретический (вертикальные линии) и экспериментальный (кривая) спектры сополимера с  $\alpha=0,389$  (а) и 1 (б). Теоретический спектр приведен только в области  $1460-1475 \text{ см}^{-1}$

Начальная скорость полимеризации практически не менялась при варьировании состава исходной газовой смеси от этилена до дейтероэтгена, что свидетельствует об отсутствии кинетического изотопного эффекта на стадии роста цепи. Масс-спектральный анализ газовой фазы до и после сополимеризации показал, что в процессе образования макромолекулы не происходит сколько-нибудь заметных изменений в составе исходной мономерной смеси, что также подтверждает равенство констант присоединения мономеров обоих типов к растущей цепи (т. е.  $r_1=r_2=1$ ).

Спектры пленок сополимеров толщиной 10–20 мкм, полученных методом горячего прессования, регистрировали на спектрофотометре UR=10, при щелевой программе два на малых скоростях развертки, обеспечивающих достаточно хорошую чувствительность прибора.

Для анализа была выбрана полоса ножничных колебаний со значением фазового параметра  $K=N$  [2]. Этой полосе соответствует узкий спектральный интервал  $1460-1476 \text{ см}^{-1}$ . В спектре полиэтилена имеются частотные ветви с гораздо более широким частотным интервалом и, следовательно, более пригодные для анализа распределения по длинам регулярных последовательностей. Однако представляет интерес использовать именно полосу, относящуюся к частотной ветви с типичной для большинства полимеров шириной (несколько десятков  $\text{см}^{-1}$ ).

Для расчета частот  $\nu(n)$  последовательностей  $(\text{CH}_2)_n$  необязательно пользоваться точным выражением, полученным в системе нормальных координат повторяющегося звена [2]; достаточно воспользоваться разложением этого выражения в ряд Тейлора по степеням  $1/(n+2)$  до члена второго порядка, которое для ножничных колебаний ( $K=N$ ) имеет вид

$$\nu^{(n)} = 1475,5 - \frac{100,8}{(n+2)^2} \quad (1)$$

и при всех  $n$  отличается от точного выражения не более, чем на  $0,2 \text{ см}^{-1}$ .

В отсутствие кинетического изотопного эффекта доля звеньев, принадлежащих последовательности  $(\text{CH}_2)_{2n}$ , равна [13]

$$\delta_n = \frac{n\alpha^{n-1}}{(1+\alpha)^{n+1}}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — отношение полного числа звеньев  $\text{CH}_2$  к числу звеньев  $\text{CD}_2$  в сополимере.

Соотношения (1) и (2) позволяют в предположении о независимости коэффициента поглощения данной полосы от  $n$  рассчитать спектр сопо-

Распределения  $\delta'_N$  и  $\delta_N$

N	$\delta'_N$	$\delta_N$	$\delta'_N$	$\delta_N$
	$\alpha=0,389$		$\alpha=1$	
2	0,493	0,518	0,269	0,250
4	0,247	0,290	0,295	0,250
6	0,139	0,122	0,223	0,187
8	0,092	0,046	0,122	0,125
10	0,029	0,024	0,091	0,187

лимера в области  $1460-1476 \text{ см}^{-1}$ . Такой расчет был сделан для сополимеров со значениями  $\alpha=0,389$  и 1. Из рисунка видно, что спектры, рассчитанные по формулам (1) и (2) и экспериментально наблюдаемые, близки.

Для определения функций распределения по длинам регулярных последовательностей следует решить обратную задачу путем разделения спектральной огибающей на индивидуальные полосы, относящиеся к последовательностям разной длины. В данном случае, однако, в этом нет необходимости, так как ширины спектральных линий ножничных колебаний невелики [14].

Функции распределения по длинам регулярных последовательностей, определенные из анализа спектральной огибающей  $\delta'_N$  и рассчитанные по формуле (2)  $\delta_N$  в зависимости от числа звеньев  $\text{CH}_2$  в блоке  $N$ , приведены в таблице. Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное совпадение распределений, определенных двумя методами. Этот факт свидетельствует, во-первых, о корректности ИК-спектрального метода, а во-вторых, о справедливости сделанных допущений относительно механизма полимеризации этилена.

Спектры сняты Ю. В. Киссиным.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. A. P. Loghinov, V. N. Kozyrenko, I. D. Mikhailov, N. V. Chukhanov, I. V. Kuptarenko, Chem. Phys., 36, 187, 1979.
3. Н. В. Чуканов, А. П. Логинов, В. Н. Козыренко, И. В. Кумпаненко, И. Д. Михайлов, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, В сб. Численные методы решения задач математической физики и теории систем, Университет Дружбы Народов им. П. Лумумбы, 1977, стр. 30.
4. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 594, 1973.
5. И. В. Кумпаненко, А. И. Кузнецов, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 685, 1973.

6. Н. В. Чуканов, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А18, 2718, 1976.
7. J. Barnes, B. Fanconi, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 1309, 1978.
8. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Г. Н. Менчикова, А. В. Горшкова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., А21, 144, 1979.
9. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Г. Н. Менчикова, А. В. Горшкова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Докл. АН СССР, 246, 372, 1979.
10. В. Е. Скурат, И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, Химия высоких энергий, 10, 381, 1976.
11. И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, Докл. АН СССР, 232, 1104, 1977.
12. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 7, 145, 1965.
13. Ю. В. Киссин, Е. И. Визен, Высокомолек. соед., 16, 1385, 1974.
14. R. C. Painter, J. Runt, M. M. Coleman, J. R. Harrison, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1647, 1977.

УДК 541.64:532.77

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

*Агранова С. А., Гольцин Б. Э., Баранов В. Г.*

Известно, что наличие реакционноспособной нитрильной группы в ПАН приводит к образованию циклических структур при термической обработке полимера. Такие структуры при дальнейшем пиролизе переходят в графитоподобные, что обуславливает высокие физико-механические свойства углеродных волокон [1]. Исследование этих процессов сильно затруднено, так как на самых ранних стадиях протекания таких реакций происходит спшивание системы. Скорость спшивания влияет на скорость протекания суммарной реакции теплового превращения ПАН. Для того чтобы выявить индивидуальные реакции и их последовательность, целесообразно рассмотреть самые начальные стадии, когда полимер еще сохраняет свою растворимость. Изменение свойств полимера с увеличением его концентрации в растворе позволит, по нашему мнению, приблизиться к пониманию реальных процессов, протекающих при карбонизации ПАН-волокон.

В настоящей работе исследовали термические превращения ПАН в разбавленных растворах в ДМФ. С этой целью изучали изменение характеристической вязкости и динамического двойного лучепреломления в зависимости от концентрации полимера и времени обработки растворов.

ПАН получали методом гетерофазной радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы инициирования. Температура реакции 20°. ММ полученного полимера, определенная методом светорассеяния в ДМФ, совпадает с определенной по значениям характеристической вязкости по формуле Марка – Куна – Хаувинка [2] и равна 80 000.

Образцы для исследования приготавливали следующим образом: полученный ПАН растворяли в тщательно очищенном и перегнанном ДМФ в течение 15–20 час при 50°; приготовленные таким образом растворы разных концентраций прогревали в запаянных ампулах в атмосфере воздуха в течение 24 час при температуре 140°. Затем полимеры переосаждали в 10-кратный объем воды и высушивали до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре.

Известно, что оптическая анизотропия сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) дает существенные сведения о структуре и гибкости макромолекулы. Величина ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) может быть определена из данных по изучению динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов полимеров [3]. При этом используют экспериментально определенное значение  $\Delta n$  и относительную вязкость  $\eta_r$  растворов конечных концентраций [4]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)} \cdot \frac{45 n_s k T}{4 \pi (n_s^2 + 2)^2}, \quad (1)$$